






**AMORPHOUS COPOLYMER OF PERFLUORO-2,2-DIMETHYL- 1,3-DIOXOL**

**Patent number:** JP58038707  
**Publication date:** 1983-03-07  
**Inventor:** EDOWAADO NUUNAN SUKUWAIA  
**Applicant:** DU PONT  
**Classification:**  
- **international:** (IPC1-7): C08F214/26; C08F216/14  
- **european:** C08F234/02  
**Application number:** JP19820141790 19820817  
**Priority number(s):** US19810294789 19810820

**Also published as:**

 EP0073087 (A1)  
 WO8912071 (A)  
 EP0418228 (A1)  
 EP0418228 (A4)  
 EP0073087 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP58038707

Abstract of corresponding document: **EP0073087**

Amorphous copolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole with tetrafluoroethylene and, optionally, with another ethylenically unsaturated monomer, have high glass transition temperatures, e.g., 85 DEG C or higher, low indices of retraction, and good physical properties which make them suitable for high-temperature, high-transparency applications.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—38707

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>  
C 08 F 214/26  
216/14

識別記号

庁内整理番号  
6946—4 J  
6946—4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)3月7日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキ  
ソールの無定形共重合体

⑯ 特 願 昭57—141790

⑰ 出 願 昭57(1982)8月17日

優先権主張 ⑱ 1981年8月20日 ⑲ 米国(US)  
⑳ 294789

㉑ 発 明 者 エドワード・ヌーナン・スクワ  
イア  
アメリカ合衆国ペンシルベニア

州19342 グレンミルズ・アール  
デーナンバー 2 ポストオフィ  
スボックス120

㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニ  
モアス・アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国デラウェア州ウ  
イルミントン・マーケットスト  
リート1007

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

1. [ 発 明 の 名 称 ]

パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオ  
キソールの無定形共重合体

2. [ 特 許 請 求 の 範 囲 ]

1. パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオ  
キソールとテトラフルオロエチレンから成り、  
さらに少なくとも1種の他のエチレン型不飽和単  
量体を含むこともできる無定形共重合体。

2. パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオ  
キソールとテトラフルオロエチレンとの二元重  
合体である特許請求の範囲第1項記載の共重合  
体。

3. パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオ  
キソールの割合が少なくとも約11モルである  
特許請求の範囲第2項記載の共重合体。

4. 他のエチレン型不飽和単量体を含み、パーフ

ルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール  
の割合がテトラフルオロエチレンの少くとも  
12モルであり、第三の単量体のモル数はす  
べての単量体の中で最小である特許請求の範囲  
第1項記載の共重合体。

5. パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオ  
キソール、テトラフルオロエチレン及び1種の  
オレフィンの三元重合体である特許請求の範囲  
第4項記載の共重合体。

6. オレフィンがプロピレンである特許請求の範  
囲第5項記載の三元重合体。

7. オレフィンがイソブチレンである特許請求の  
範囲第5項記載の三元重合体。

8. オレフィンがエチレンである特許請求の範囲  
第5項記載の三元重合体。

9. パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオ  
キソール、テトラフルオロエチレン、及び他の

1 種のパーフルオロ単量体から成る特許請求の範囲第1項記載の共重合体。

10. 他のパーフルオロ単量体は2-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエチル)オキシ]メチル]-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ]-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホンフルオライド



である特許請求の範囲第9項記載の三元重合体。

11. 他のパーフルオロ単量体は3-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエチル)オキシ]メチル]-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ]-2,2,3,3-テトラフルオロプロピオネート

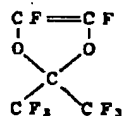


である特許請求の範囲第9項記載の三元重合体。

- 5 -

ス転移点  $T_g$  が高くなければならない。何故なら  $T_g$  以上ではいくつかの望ましい性質が失われるからである。従来十分に  $T_g$  が高い完全に無定形のフルオロ重合体は報告されていない。

レスニック (Resnick) の米国特許第 3,978,030 号には、下記の式を有するパーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール (PDD) の重合体が記載されている。



該特許には PDD の均質重合体の他に、融点が約 265°C の PDD とテトラフルオロエチレン (TFE) との結晶性共重合体が記載されている。本発明に従えばパーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール、テトラフルオロエチレン、及び随時少くとも1種の他のエチレン型不飽和単

- 5 -

12. 他のパーフルオロ単量体はパーフルオロプロペン、パーフルオロ-(1,3-ジオキソール)、又はパーフルオロビニルエーテルである特許請求の範囲第9項記載の三元重合体。

13. 特許請求の範囲第1項記載の無定形共重合体の自己支持性フィルム。
14. 特許請求の範囲第3項記載の無定形共重合体の自己支持性フィルム。

### 3 [ 発明の詳細な説明 ]

本発明は高度の透明度を必要とする高温の用途に適した無定形パーフルオロ重合体に関する。

フルオロ重合体は種々の温度及び雰囲気の下において良好な特性を有し、多くの薬品に抵抗性をもつことが必要で種々の用途に広く用いられている。透明度が重要な場合には、結晶が存在すると光を散乱するから、重合体は完全に無定形でなければならない。高温の用途に対しては、ガラ

- 4 -

量体から成る無定形共重合体が提供される。

本発明に使用される2種の主要単量体は当業界に公知である。TFEはイー・アイ・デュポン・デ・ネモアーズ (E. I. du Pont de Nemours) 社で多量に生産され、PDDは上記米国特許第 3,978,030 号に記載されている。純粋な PDD の沸点は大気圧下で約 33°C である。本発明によればこの2種の単量体は TFE 1~99 重量%のすべての範囲においてすべての割合で共重合することができることを見出された。

この発見は非常に驚くべきことである。何故なら他のパーフルオロ単量体は、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン以外はどれも TFE とすべての割合では共重合しないからである。パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソランはエキソ-パーフルオロメチレン基をもつ単量体とは完全に異つた

- 6 -

型のものである。他方PDDはエンド二重結合を有している。事実内部二重結合を有する他のパーフルオロ単量体はTFEと共重合することは非常に困難である。パーフルオロプロピルビニルエーテル及びヘキサフルオロプロピレンのような単量体は、これらの単量体を20モル%以上含むTFEとの共重合体が市販されていないことからわかるように、TFEとあまりうまく共重合しない。

共重合体中のPDDの量が増加するにつれて、 $T_g$ もまた増加するが、必ずしもその増加は直線的ではない。共重合体中のPDDのモル分率と $T_g$ との関係を第1図に示す。11.2モル%のPDDを含む共重合体の $T_g$ は57℃であり、PDDを56.9モル%含む共重合体の $T_g$ は119℃である。この中間の量のPDDを含む共重合体は中間の $T_g$ を示す。 $T_g$ はASTM法D-3416

- 7 -

がし易い。共重合体は屈折率が少く、結晶性の共重合体の曇った不透明のフィルムに比べ透明である。このため本発明の無定形共重合体は例えば化学反応器の窓、特に弗化水素を製造又は使用する反応器の窓のような用途に特に適している。無定形の三元重合体は成種のエチレン型不飽和単量体をパーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール及びテトラフルオロエチレンと共重合させることによりつくることができる。これらの単量体の中には成種のオレフィン、ビニル化合物、及びパーフルオロ単量体が含まれる。典型的なオレフィンは例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、トリフルオロプロペン及びトリフルオロエチレンである。ビニル単量体は例えば弗化ビニル、弗化ビニリデン、及びクロロトリフルオロエチレンである。パーフルオロ単量体は與つた化学構造をもつものでもよく、例えばパー

- 9 -

により示差熱分析法(DSC)により決定される。

PDDの量が約11モル%より少ないPDDとTFEとの共重合体は通常結晶性である。結晶性がなくなる正確な点は確定されてはいないが、PDDを7モル%以下しか含まない共重合体はすべて結晶性である。共重合体中の単量体の相対的な割合はF-19核磁気共鳴法(NMR)により決定することができる。水系を含む単量体の割合はプロトンNMRと $^{19}\text{F}$ NMRとの両方で決定される。共重合体中の種々の単量体の相対的な割合及び反応性は重合反応の原料単量体の割合に多少とも対応している。

PDDの均質重合体は無定形であり、 $T_g$ が高いと思われる。しかしPDDはTFEに比べ遙かに高価な単量体であり、PDD/TFE共重合体ではなくPDD均質重合体を用いることは経済的には殆ど意味がない。さらに共重合体の方が加工

- 8 -

フルオロプロペン、パーフルオロ(1,3-ジオキソール)、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、メチル3-[1-(ジフルオロ-(トリフルオロエチル)オキシ)メチル]-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ]-2,2,3,3-テトラフルオロプロペノエート、



及び2-[1-(ジフルオロ-(トリフルオロエチル)オキシ)メチル]-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ]-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルフルオリド



がある。

本発明の無定形三元重合体中のPDDの割合は好ましくはTFE含量の少くとも12モル%であ

- 10 -

り、第三の単量体の割合がすべての3種の単量体中で最小になるようにしなければならない。この限度以外では無定形三元重合体は得られず、たともし得られたとしても引張モジュラス及び強さは最大にならない。

共重合は遊離基発生剤の存在下において、好ましくは僅かに高温、例えば55-65℃において行なわれる。十分に撹拌できる加圧装置を使用しなければならない。

本発明の好適具体化例を示す下記実施例により本発明を例示する。下記実施例において特記しない限りすべての割合は重量による。すべての $T_g$ はデュ・ボン社の示差熱分析器モデル900又は990で決定した。すべての単位はSI単位に換算した。

#### 実施例 1

110mlのステンレス鋼の振盪管に、82g

- 11 -

から計算されたものである。

$$AMV(Pa \cdot \text{秒}) = \frac{6.4 \times \text{荷重}(g)}{MFR(g/10 \text{分})}$$

共重合体のNMRによる分析によれば5.69モルのPDDと4.31モルのTFEが含まれることが示された。

#### 実施例 2

実施例1の方法により、400mlのステンレス鋼の振盪管に270gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、30g(0.123モル)のPDD、0.08gのビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、及び40g(0.4モル)のTFEを入れる。この管を5時間55-56℃で撹拌する。得られた共重合体42.6gを実施例1と同様に分離した。その $T_g$ は73℃であつた。

- 13 -

特開昭58- 38707(4)

(0.0536モル)のPDD及び0.006gのパーフルオロプロピオニルパーオキサイドを120gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン中に含む冷溶液を入れる。この管を閉じ、約-50℃に冷却し、交互に真空に引いた後迅速に窒素を満たすことを3回繰返す。冷却し真空に引いた管を水平振盪機に取付け、2g(0.02モル)のTFEを加える。この管を振盪し、自発性発力下で50-55℃に加熱し、2時間この温度に保つ。冷却し、排気を行なつた後、液体の内容物を除去し、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンを蒸溜し去り、残つた固体重合体を110℃の真空炉中で16時間乾燥する。共重合体の $T_g$ は119℃であつた。見掛けの熔融粘度(AMV)は230℃で0.9KPa秒であつた。この値は230℃で38.51gの荷重をかけ、ASTM D2116法により熔融流速(MFR)

- 12 -

#### 実施例 3

実施例2の方法により、110mlの管を120gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、9g(0.0369モル)のPDD、0.03gのビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、及び4g(0.04モル)のTFEを加える。60℃で撹拌しながら4時間加熱すると $T_g$ が102及び104℃の共重合体が生じた。重合溶媒で一晩抽出すると、生成物は三つの部分に分れた。最も溶解困難な部(全体の約70%)の $T_g$ は105℃で見掛けの熔融粘度は1.65KPa秒であり、NMRによる分析の結果4.37モルのPDDと5.63モルのTFEを含んでいた。これよりも易溶な部分は $T_g$ が4.99°及び101℃であつた。

#### 実施例 4

実施例1の方法により110mlの振盪管に100

- 14 -

9の1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、9.8g(0.0402モル)のPDD、6g(0.06モル)のTFE及び0.03gのビス(4-ヒ-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートを加えた。振盪管を自発性圧力下において5時間55〜65℃に加熱する。得られた共重合体は9.1gであつた。DSCによれば物理的な転移点は74、82、122及び124℃であつた。共重合体を1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンで抽出し三つの部分に分けた。最も難溶性の部分は $T_g=92^\circ\text{C}$ 、中間の部分の $T_g=95^\circ\text{C}$ 、最も易溶性の部分の $T_g=70^\circ\text{C}$ であつた。

## 実施例 5

実施例2の一般的方法に従い、5g(0.0205モル)のPDD、1.0g(0.1モル)のTFE、及び2g(0.0714モル)エチレンを共重合

- 15 -

ベクトルはPDD/TFE/イソブチレンの三元重合体と一致した。

## 実施例 2

PDD、TFE及びプロピレンの三元重合体を4g(0.0164モル)のPDD、1.0g(0.1モル)のTFE及び1g(0.0238モル)のプロピレンから実施例2の一般的条件下においてつくつた。三元重合体の量は0.7g、エラスマー性であり、容易に重合溶媒中に溶解する。この溶媒から注形したフィルムは三元重合体の組成物を確認する赤外吸収帯をもつていた。

## 実施例 8

実施例2の一般的方法により4g(0.0164モル)のPDD、1.0g(0.1モル)のTFE、及び1g(0.0213モル)の2-[1-[ジフルオロ(トリフルオロエチル)-オキシ]メチル]-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ]-

- 17 -

させ、 $T_g$ が70、72、144及び151℃の無定形三元重合体を得た。

僅かに1gのエチレンを使用してこの実験を繰返すと、 $T_g$ が65℃及び143℃の無定形三元重合体を得られた。230℃においてこの三元重合体からフィルムをプレスした。その赤外スペクトルはTFE、PDD及びエチレンの三元重合体のものと一致した。振盪管の潤滑剤の痕跡を抽出して除去した後、このフィルムの $T_g$ は67℃及び71℃であつた。

## 実施例 6

実施例2の一般的方法により、5g(0.0205モル)のPDD、1.0g(0.1モル)のTFE、及び0.5g(0.00893モル)のイソブチレンを共重合させ、55〜80℃において3時間後に $T_g$ が68℃及び76℃の三元重合体3gを得た。この重合体からフィルムをプレスし、その赤外ス

- 16 -

1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホンフルオライドから三元重合体をつくつた。この三元重合体の量は1.08gであり、NMRによる分析の結果82.1モル%のTFE、12.5モル%のPDD、及び0.6モル%のフルオライド単量体から成っている。その赤外スペクトルはこの組成と一致している。この三元重合体の $T_g$ は67℃、124℃、152℃及び175℃であつた。

## 実施例 9

実施例2の一般的方法により3g(0.0123モル)のPDD、1.0g(0.1モル)のTFE、及び1g(0.0237モル)のメチル3-[1-[ジフルオロ(トリフルオロエチル)オキシ]メチル]-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ]-2,2,3,3-テトラフルオロプロパノエートから三元重合体をつくつた。この三元重合体の量

- 18 -

は102gである。これを250℃においてプレスしてフィルムにする。このフィルムは三元重合体組成物と一致した赤外吸収帯を有している。

F-19 NMR分析により3種の単量体として83.7モル%のTFE、13.4モル%のPDD、及び2.9モル%のメチルエステル単量体を含んでいる。三元重合体の25～350℃のDSCにより融点が存在しないことがわかった。

#### 実施例 10

8gのPDD及び0.5gのTFEから実施例1の一般的方法によりPDDとTFEとの共重合体をつくつた。この共重合体は期待される赤外吸収帯を有し、167℃、215℃及び288℃のT<sub>g</sub>をもつていた。

#### 対照例

レスニツクの米国特許第3,978,030号実施例5の方法を正確に繰返し、2部のPDDと10

- 19 -

TFE/PDD共重合体(曲線B)の広角X線粉末回折図形を示す。この図では強度I(カウント/秒)が回折角2θに対してプロットされている。結晶の存在は曲線Aの鋭いピークで示されている。曲線Bには鋭いピークがなく、結晶が存在しないことを示している。

#### フィルムの評価

重合体から700～7000 KPaの圧力をかけ230～300℃でプレスして厚さ0.025～0.05mmのフィルムをつくつた。これらの重合体の内3種は本発明の無定形PDD/TFE共重合体(重合体Bは実施例4の最も融解部分)であつたが、他の1種はレスニツクの米国特許第3,978,030号記載の方法でつくつた従来法の結晶性重合体である。これらのフィルムの物理的性質を下記表に示す。こゝで本発明の無定形共重合体は結晶性の共重合体に比べ引張モジュラス及

- 21 -

部のTFEから共重合体をつくつた。この重合体生成物を1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンにより25時間抽出した。これにより約0.25重量%の生成物が除去された。抽出された部分はグリース状であり、振盪管の潤滑剤と少量の未知弗化炭素から成つていゝるに思われる。これは明らかに低分子量物質であるから、かりにT<sub>g</sub>があるとしても200℃より低いと期待される。抽出物質は25～200℃の間にT<sub>g</sub>を有していなかつた。これは本発明の無定形共重合体と異つていゝる。固体の抽出残留物は無定形ではなく結晶性であつた。この対照例により米国特許第3,978,030号実施例5に使用される単量体比では無定形のPDD/TFE共重合体は得られないことが示される。

第2図に、本対照例の結晶性重合体生成物の固体抽出残留物(曲線A)とT<sub>g</sub>が75℃の無定形

- 20 -

び強さが著しく改善されていることがわかる。即ち無定形共重合体の方がはるかに強い。

#### 表

TFE/PDD共重合体の物理的性質

|                    | 結晶性<br>共重合体 | 無定形共重合体 |      |      |
|--------------------|-------------|---------|------|------|
|                    |             | A       | B    | C    |
| PDD モル%            | 5~7         | 22.1    | 36.6 | 56.9 |
| T <sub>g</sub> (℃) | -           | 73      | 90   | 119  |
| 融点 (℃)             | 265         | -       | -    | -    |
| 引張特性*(23℃, 50% RH) |             |         |      |      |
| モジュラス(MPa)         | 620         | 917     | 1117 | 1254 |
| 応力 (MPa)           |             |         |      |      |
| 降伏                 | 15.9        | 26.2    | -    | -    |
| 最大                 | 20.7        | 27.6    | 27.6 | 30.3 |
| 破断                 | 20.7        | 26.9    | 27.6 | 30.3 |
| 歪 (%)              |             |         |      |      |
| 降伏                 | 5.5         | 3.8     | -    | -    |
| 破断                 | 125.3       | 58.2    | 4.1  | 4.4  |

\* ASTM D-1708

- 22 -

## 4〔図面の簡単な説明〕

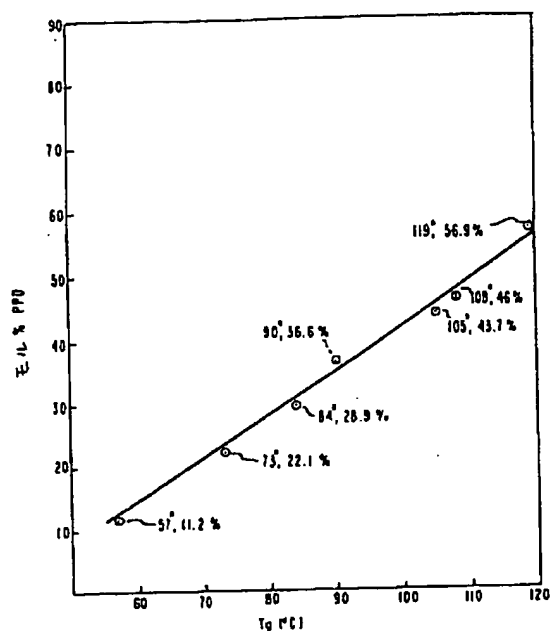
第1図は二元重合体のPDDモル分率と $T_g$ との関係を示すグラフであり、第2図は本発明の無定形PDD/テトラフルオロエチレン共重合体及び従来法の結晶性共重合体の広角X線粉末回折図である。

特許出願人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・  
アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平 吉  
外 1 名

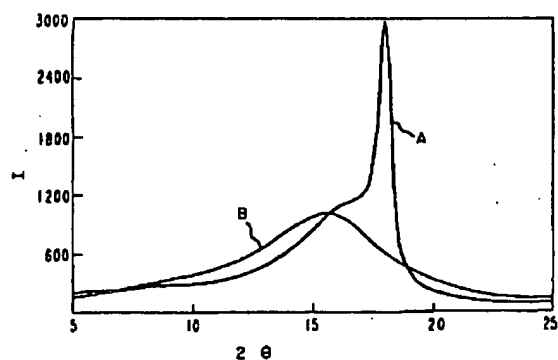


FIG. 1



- 23 -

FIG. 2





This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**